

煤直接液化油中硫氮化合物的类型分布

李伟林^{1,2},石智杰^{1,2},张晓静^{1,2},李军芳^{1,2},胡发亭^{1,2}

(1. 煤炭科学技术研究院有限公司 煤化工分院,北京 100013;2. 煤炭资源高效开采与洁净利用国家重点实验室,北京 100013)

摘要:为研究煤直接液化油中硫氮化合物的类型分布,根据煤直接液化油的特点,采用 GC-PFPD 和 GC-NCD 方法分别优化煤直接液化油中硫氮化合物的分析条件,获得了煤直接液化油中硫、氮化合物的组成及含量。结果表明,煤直接液化油中硫主要以苯并噻吩类和二苯并噻吩类化合物存在,两者占原料油中总硫含量的90%以上,是煤直接液化油加工脱硫的主要对象;煤直接液化油中氮主要以五元杂环含氮化合物形式存在,占比32%,主要代表物质是吲哚类和咔唑类化合物,两者占原料中总氮含量的50%左右,是煤直接液化油加工脱氮的主要对象。

关键词:煤直接液化油;GC-PFPD;GC-NCD;硫氮化合物

中图分类号:TQ529.1

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2015)04-0055-03

Structures and composition of S and N compounds in direct coal liquefaction oil

LI Weilin^{1,2}, SHI Zhijie^{1,2}, ZHANG Xiaojing^{1,2}, LI Junfang^{1,2}, HU Fating^{1,2}

(1. Beijing Research Institute of Coal Chemistry, Coal Science and Technology Research Institute Co., Ltd., Beijing 100013, China;

2. State Key Laboratory of High Efficient Mining and Clean Utilization of Coal Resources, Beijing 100013, China)

Abstract: In order to offer basic data for upgrading of direct coal liquefaction oil (DCLO), analysis of S and N compounds in DCLO was studied. Composition and contents of S and N compounds were detected with GC-PFPD and GC-NCD respectively. Optimum analysis conditions of GC-PFPD and GC-NCD were given. The S and N compounds in DCLO were analysed. Benzothiophene and dibenzothiophene compounds were the main S compounds in DCLO, more than 90% of S in DCLO, and they were the main S compounds during desulphurization. Five membered rings (32% of N in DCLO) were the main N compounds in DCLO, more than 50% of N in DCLO, which mainly were indoles and carbazoles, and they were the main N compounds during denitrification.

Key words: direct coal liquefaction oil; GC-PFPD; GC-NCD; S and N compounds

0 引 言

煤直接液化油的加工路线有2条,分别为燃料油路线和燃料油+化工产品相结合的路线^[1]。煤加工制取汽柴油时,需对煤直接液化油进行脱硫脱氮。煤直接液化油芳潜含量很高^[2],非常适合提取BTX(苯-甲苯-二甲苯),此时煤直接液化油需催化重整加工。煤液化过程中有相当量的S和N保留在液化油中^[3],而催化重整催化剂对S、N特别敏感,容易中毒失活^[4],因此需先对煤直接液化油进行加氢

精制脱硫脱氮^[5]。石油化工生产中为了更好地控制工艺安全性与稳定性,掌握硫氮化合物的形态对生产工艺的控制至关重要。目前分析形态硫和氮的有效方法是气相色谱仪(GC)与各种选择性检测器相结合。这些检测器主要有火焰光度检测器(FPD)^[6]、高分辨质谱(GC-HRMS)、原子发射检测器(AED)^[7-8]、化学发光检测器(SCD、NCD)^[9]、脉冲火焰光度检测器(PFPD)^[10]和荧光定硫/氮色谱检测器等。其中FPD检测器容易受到烃类化合物的干扰。PFPD检测器的选择性和灵敏度有很大

收稿日期:2015-03-02;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2015.04.15

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973计划)资助项目(2011CB201303);国家国际科技合作专项资助项目(2013DFA61660);国家自然科学基金资助项目(U1261117)

作者简介:李伟林(1985—),男,山东潍坊人,研究实习员,硕士,从事煤炭直接液化研究工作。E-mail:763740590@qq.com

引用格式:李伟林,石智杰,张晓静,等.煤直接液化油中硫氮化合物的类型分布[J].洁净煤技术,2015,21(4):55-57,45.

LI Weilin, SHI Zhijie, ZHANG Xiaojing, et al. Structures and composition of S and N compounds in direct coal liquefaction oil[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(4): 55-57, 45.

提高,对于色谱分离出的单一硫化物可准确分析到 0.05 $\mu\text{g/g}$ 左右,可用于分析超低硫,分析速度较快。殷长龙等^[11]、高利平等^[12]、杨永坛等^[13]和邢金仙等^[14]采用 GC-PFPD 对石油馏分进行研究,得到了油品中含硫化物的主要组成。由于煤炭直接液化油来源的特点,其组成和性质与石油有较大差异,硫氮类化合物的组成分析方法也有所不同。目前仅有 Sumbogo Murti^[15-16]等采用 GC-AED 手段对煤直接液化油中的杂原子进行分析,但是基峰隆起较高,定量能力差。笔者使用 GC-PFPD 和 GC-NCD 方法对煤直接液化油中硫

氮化合物进行分析,通过试验优化柱温、升温速率、分流比和恒温时间等分析条件,以期定性定量获得液化油中硫、氮化合物的组成及含量。

1 试验部分

1.1 试验原料

试验所用原料油由煤炭科学技术研究院有限公司 0.1 t/d 煤直接液化连续试验工艺制备后经过高温分离得到的煤直接液化低分油。液化煤种是年轻烟煤,反应温度 455 $^{\circ}\text{C}$,反应压力 19 MPa。原料油性质分析见表 1。

表 1 原料油性质分析

密度/ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	元素分析/%					馏程分析/ $^{\circ}\text{C}$										
	$w(\text{C}_{\text{daf}})$	$w(\text{H}_{\text{daf}})$	$w(\text{N}_{\text{daf}})$	$w(\text{S}_{\text{daf}})$	$w(\text{O}_{\text{daf}})$	IBP	5%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%
895.5	87.23	11.27	0.26	0.07	1.17	46	74	108	152	186	212	231	247	267	291	328

注:密度在 20 $^{\circ}\text{C}$ 下测定。

由表 1 可知,原料油中 N 含量很高,为 0.26%,S 含量较低为 0.07%。原料中芳烃占 70% 左右,这与文献[17]中报道煤液化油中含有大量芳环,其中芳烃又以单环和双环芳烃最多相吻合。原因是煤中含有大量稠环芳烃结构^[5],其液化过程中芳环个数大大减少,因此煤液化油中单环和双环化合物较多。

1.2 试验仪器

油品中含硫化物分析采用 GC-PFPD 法,气相色谱采用 Varian GC3800,配置美国 O·I·Analytical 公司的 PFPD 检测器(5380 型)。色谱柱为 DB-5(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm)石英管毛细柱,载气为氮气。

油品中含氮化合物采用 GC-NCD 法,气相色谱采用安捷伦 7890A,配置 NCD 检测器检测。色谱柱为 HP-5 30 m \times 0.32 mm,载气为氮气。

1.3 试验条件

煤直接液化油中含硫化物分析采用 GC-PFPD 方法,利用平方根采样模式,光电倍增管电压为 650 V。开始时采用石油馏分中含硫化物的分析条件:色谱柱温 45 $^{\circ}\text{C}$ 保持 3 min,以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升温至 300 $^{\circ}\text{C}$,保持 10 min。进样器温度为 280 $^{\circ}\text{C}$,氮气为载气,进样量 0.2 μL 。分流进样,分流比为 60:1。分析液化轻质油原料油的过程中,出现出峰过载和峰分离效果不好的情况,30 min 处依然有出峰。主要原因为煤直接液化低分油中二苯并噻吩的

烷基取代物更多,取代基团更大,导致煤直接液化低分油出峰时间延长。

通过调整色谱柱保留时间、升温速率、进样量和分流比,达到了较好分析效果,最终确定分析条件为:柱温 45 $^{\circ}\text{C}$ 保持 5 min,以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升温至 300 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min;进样器温度为 280 $^{\circ}\text{C}$,氮气为载气,进样量 0.1 μL 。分流进样,分流比为 100:1。积分条件为:最小峰高 500 mV,最小面积 100 $\text{mV} \cdot \text{min}$ 。

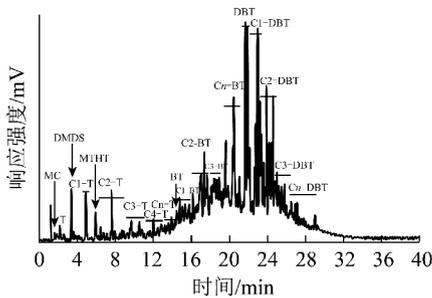
煤直接液化油中含氮化合物分析采用 GC-NCD 方法,GC 汽化室温度为 320 $^{\circ}\text{C}$;柱箱温度 50 $^{\circ}\text{C}$ 保持 5 min,以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升温至 320 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min;检测器(NCD)温度为 950 $^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 含硫化物的 GC-PFPD 分析

煤直接液化油中含硫化物分析过程中,有些峰的位置无法完全与石油中含硫化物的峰重合。分析原因是煤直接液化过程中,含硫化物经过芳环或杂环的不完全加氢,得到了不同于石油系分子结构的中间加氢产物。本文将含硫化物按照类别划分,并对其进行分析和归类。采用优化后的分析方法对原料油和试验产物油进行分析,得到原料油含硫化物的分布谱图,具体如图 1 所示。

由图 1 可知,原料油中的硫主要以碳二及以上取代的苯并噻吩($\text{C}_n\text{-BT}$)和二苯并噻吩类化合物



C_n—碳原子数是 *n* 个的烷基取代基团; T—噻吩;
BT—苯并噻吩; DBT—二苯并噻吩; MC—硫醇;
DMDS—二甲基二硫醚; MHT—甲基四氢噻吩

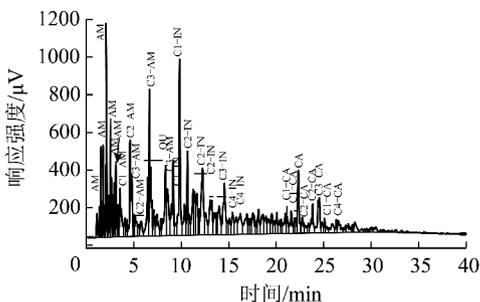
图1 原料油的 GC-PFPD 谱图

为主,两者占原料油中总硫的 90% 以上,其他含硫化合物占比不到 10%。其中硫醚和硫醇只占约 2%,噻吩类化合物占 5%。原因为较高温度和较高氢压下,煤液化时煤中大分子结构部分键被打断,得到了比煤的大分子较小的分子结构。但煤液化并不能使煤的大分子内部环与环之间所有键断裂生成最小结构的单环化合物,因此原料油中硫醇硫醚和噻吩类小分子含硫化合物含量很少,苯并噻吩和二苯并噻吩等二环和三环化合物占比较大。

由图 1 还可知,C₂-BT 和 C_n-BT 类化合物对应的峰面积最大,说明其在煤直接液化油中含量较高,对总硫的脱除率至关重要。加上 C₂-BT 和 C_n-BT 类化合物分子内部空间位阻的影响,其在后期加氢反应中难以脱除。

2.2 含氮化合物的 GC-NCD 分析

煤直接液化油中含氮化合物的分析谱图如图 2 所示。



AM—胺; AN—苯胺; QU—喹啉; IN—吲哚; CA—咔唑

图2 原料油的 GC-NCD 图谱

由图 2 可知,煤液化油中主要含氮化合物是苯胺类和五元含氮杂环化合物,五元含氮杂环化合物代表物质是吲哚类和喹啉类化合物,这两大类化合物占原料中氮含量的 50% 左右,其中五元含氮杂环化合物占比 32%。脂肪胺类物质含量很少,六元环化合物主要是喹啉类化合物,只占 3%。因此原料

油的杂环含氮化合物中,五元环和六元环两者比例大于 10 : 1,即煤直接液化低分油中主要的杂环含氮化合物是五元杂环含氮化合物。这与 Sum-bogo Murti 等^[15-16]分析结果一致。含氮化合物的反应性由易到难为:脂肪胺类化合物>咪唑类化合物>吲哚类化合物>苯胺类化合物>喹啉类化合物^[18]。其中脂肪胺类化合物最容易脱除,温和条件下即可全部脱除。苯胺类化合物和喹啉类化合物属于碱性化合物,容易吸附在催化剂表面的酸性中心上,结合力较强,难以脱附。煤直接液化低分油中五元杂环含氮化合物以双环及以上环状化合物的形式存在,未检测到单环含氮化合物,说明煤炭加氢液化过程中由大分子断裂生成单环化合物的量较少,或生成后由于反应性较好,得到了较大程度的脱除。

3 结 论

1) 针对原料油中含硫含氮化合物的分析,对 GC-PFPD 和 GC-NCD 方法进行改进,确定其定性和定量分析条件。GC-PFPD 优化分析条件:柱温 45 °C 保持 5 min,10 °C/min 升温至 300 °C,保持 5 min;进样器温度 280 °C,分流比 100 : 1。GC-NCD 优化分析条件:GC 汽化室温度 320 °C;柱箱温度 50 °C 保持 5 min,5 °C/min 升温至 320 °C,保持 5 min;NCD 温度 950 °C。

2) 通过对原料油中含硫含氮化合物的分析,表明原料油中硫醇类、硫醚类和噻吩类化合物含量很少,含硫化合物主要是苯并噻吩类和二苯并噻吩类化合物,两者是催化加氢精制脱除的重点。

3) 含氮化合物主要以五元杂环含氮化合物形式存在,主要是吲哚类和喹啉类化合物,碱性氮含量在 1/3 左右。

参考文献:

- [1] 李军芳,李文博,石智杰,等. 石油系加氢精制剂用于煤直接液化油的研究[J]. 煤炭转化,2013,36(2):36-39.
- [2] 黄 珏. 煤直接液化轻质油的芳烃分离与液化产物再加氢行为研究[D]. 上海:华东理工大学,2011:77-78.
- [3] 林世雄. 石油炼制工程[M]. 北京:石油工业出版社,2000:493-494.
- [4] 吴秀章. 煤炭直接液化过程的元素平衡分析[J]. 洁净煤技术,2011,17(3):34-35.
- [5] 舒歌平,史士东,李克健. 煤炭液化技术[M]. 北京:煤炭工业出版社,2003:63-67.

(下转第 45 页)

误,只有21幅能较准确分割;本文提出的图像分割方法的准确率高达81.1%,能够对其中的163幅进行精确分割,高于传统图像分割算法的准确率,分割结果较为理想。

3 结 论

1)采用基于ROF模型的全变分去噪技术对煤泥浮选泡沫图像进行滤波,消除噪声。

2)通过煤泥浮选泡沫图像分割算法仿真试验,对图形进行顶帽变换和底帽变换,泡沫图像对比度增强,泡沫与泡沫之间的间隙变大;对图像进行分水岭变换,得到分割标注图;统计分割标注图中标注号相同的像素点数目和不同标注号的数目,提取泡沫的面积和数目特征。

3)仿真结果表明该方法可以准确、快速地分割出复杂煤泥浮选泡沫图像中的泡沫,准确率达到81.1%,高于传统图像分割算法的准确率。

参考文献:

[1] 崔广文,王京发,杨 硕,等. 细粒难浮煤泥浮选试验研究[J]. 洁净煤技术,2013,19(6):1-4.

[2] Moolman D W, Aldrich C, Schmitz G, *et al.* The interrelationship between surface froth characteristics and industrial flotation performance[J]. Minerals Engineering, 1996, 9(8): 837-854.

[3] Moolman D W, Aldrich C, Van Deventer J S J, *et al.* Digital image processing as a tool for on-line monitoring froth in floating plants [J]. Mineral Engineering, 1994, 7(9): 1149-1164.

[4] Moolman D W, Aldrich C, Van Deventer J S J. The monitoring of

froth surfaces on industrial flotation plants using connectionist image processing techniques[J]. Minerals Engineering, 1995, 8(1): 23-30.

[5] Aldrich C, Feng D. The effect of frothers on bubble size distributions in flotation pulp phases and surface froths[J]. Minerals Engineering, 2000, 13(10): 1049-1057.

[6] 杨清明,杨丹丹. 一种改进分水岭算法的浮选泡沫图像分割方法[J]. 选煤技术, 2012(5): 82-86.

[7] 杨丹丹. 煤泥浮选泡沫图像特征提取方法研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2012.

[8] 李珍香,罗宏宇. 浮选泡沫的计算机图像处理与识别方法[J]. 煤炭技术, 1999, 18(6): 17-19.

[9] Pal N R, Pal S K. A review on image segmentation techniques[J]. Pattern Recognition, 1993, 26(9): 1277-1294.

[10] Ostu N A. Threshold selection method from gray-level histograms [J]. IEEE Transactions on Systems, Man and Cybernetics, 1979, 9(1): 62-66.

[11] Canny J. A computational approach to edge detection[J]. IEEE Transactions Pattern Analysis and Machine Intelligence, 1986, 8(1): 679-714.

[12] Meyer F, Beucher S. Morphological segmentation[J]. Journal of Visual Communication and Image Representation, 1990, 1(1): 21-46.

[13] Vincent L, Soille P. Watersheds in digital spaces; an efficient algorithm based on immersion simulations[J]. IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence, 1991, 13(6): 583-598.

[14] 林小竹,谷莹莹,赵国庆. 煤泥浮选泡沫图像分割与特征提取[J]. 煤炭学报, 2007, 32(3): 304-308.

[15] 孙惠杰,邓廷权,李艳超. 改进的分水岭图像分割算法[J]. 哈尔滨工程大学学报, 2014, 35(7): 857-864.

(上接第57页)

[6] 孙海燕,曾勇平,居沈贵. FPD分析汽油中硫化物的研究[J]. 化工科技, 2007, 15(1): 5-8.

[7] Ling Fengxiang, Yao Yintang, Ma Bo, *et al.* Study of sulfur compounds in diesel oil by GC-atomic emission detection[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2002, 30(6): 535-539.

[8] 韩晓昱,马 波,凌凤香,等. 催化裂化柴油中氮化物分布规律的研究[J]. 石化技术, 2006, 13(2): 7-9.

[9] 张月琴. 催化裂化柴油中含氮化合物类型分布[J]. 石油炼制与化工, 2013, 44(5): 87-91.

[10] Sergey Cheskis, Eitan Atar, Aviv Amirav. Pulsed flame photometer; a novel gas chromatography detector[J]. Analytical Chemistry, 1993, 65(5): 539-555.

[11] 殷长龙,赵会吉,徐永强,等. 柴油深度加氢脱硫过程中硫化物转化规律的研究[J]. 中国石油大学学报, 2007, 31(4): 135-138.

[12] 高利平,刘 鹏,顾 涛,等. 柴油馏分中含硫化物组成与

分布特征[J]. 燃料化学学报, 2009, 37(2): 183-188.

[13] 杨永坛,杨海鹰,陆婉珍. 催化柴油中硫化物的气相色谱-原子发射光谱分析方法及应用[J]. 色谱, 2002, 20(6): 493-497.

[14] 邢金仙,刘晨光. FCC柴油中硫·氮化合物的馏分和类型分布[J]. 石油与天然气化工, 2003, 32(4): 246-251.

[15] Sumbogo Murti S D, Sakanishi K, Okuma O, *et al.* Detailed characterization of heteroatom-containing molecules in light distillates derived from tanito harum coal and its hydrotreated oil[J]. Fuel, 2002, 81(17): 2241-2248.

[16] Sumbogo Murti S D, Choi H, Sakanishi K, *et al.* Analysis and removal of heteroatom containing species in coal liquid distillate over NiMo catalysts[J]. Fuel, 2005, 84(2/3): 135-142.

[17] 李军芳,赵学社,李文博,等. 煤直接液化油航空煤油馏分的性质与组分分析[J]. 煤炭转化, 2013, 36(4): 29-31.

[18] 李伟林,朱晓苏,李培霖,等. 煤直接液化低分油加氢脱硫脱氮反应动力学[J]. 洁净煤技术, 2012, 18(2): 60-64.